Rec'd PCT/PTO 0 6 APR 2005

18 MAR 2004 WIPO PCT 本国特許厅 JAPAN PATENT OFFICE

RECEIVED

30.01.04 **10/5**30**365**

PCT/JP/03/15548

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2002年12月 4日

出 願 番 号 Application Number:

特願2002-353054

[ST. 10/C]:

[JP2002-353054]

出 願 人
Applicant(s):

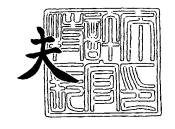
独立行政法人物質·材料研究機構

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2004年 3月 5日





【書類名】 特許願

【整理番号】 02-MS-148

【提出日】 平成14年12月 4日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B82B 1/00

B82B 3/00

【発明の名称】 温度感知素子とその製造方法ならびにナノ温度計

【請求項の数】 12

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市千現一丁目2番1号

独立行政法人物質・材

料研究機構内

【氏名】 板東 義雄

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市千現一丁目2番1号

独立行政法人物質・材

料研究機構内

【氏名】 ガオ・イオハ

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市千現一丁目2番1号

独立行政法人物質・材

料研究機構内

【氏名】 デミトリー・ゴルバーグ

【特許出願人】

【識別番号】 301023238

【氏名又は名称】 独立行政法人物質・材料研究機構

【代表者】 岸 輝雄

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】

要



【発明の名称】 温度感知素子とその製造方法ならびにナノ温度計

【特許請求の範囲】

【請求項1】連続した柱状のインジウムが内包されたカーボンナノチューブからなり、環境温度の変化に伴ってカーボンナノチューブ内の柱状のインジウムの軸方向の長さが変化することを特徴とする温度感知素子。

【請求項2】 カーボンナノチューブの軸方向の長さが 1μ m以上 10μ m以下、直径が100nm以上200nm以下であることを特徴とする請求項1記載の温度感知素子。

【請求項3】 請求項1または2記載の温度感知素子を有し、かつ環境温度の変化に伴って変化する温度感知素子の柱状のインジウムの軸方向の長さを測定することによって環境温度を計測する温度計測部を有することを特徴とするナノ温度計。

【請求項4】 170℃以上400℃以下の温度範囲の環境温度の計測を行うことを特徴とする請求項3記載のナノ温度計。

【請求項5】 計測される温度の誤差が±0.23℃以内であることを特徴とする請求項3または4記載のナノ温度計。

【請求項6】 温度計測部において透過型電子顕微鏡を用いてカーボンナノ チューブ内の柱状のインジウムの軸方向の長さを測定することを特徴とする請求 項3ないし5いずれかに記載のナノ温度計。

【請求項7】 請求項1または2いずれかに記載の温度感知素子の製造方法であって、酸化インジウム粉末と炭素粉末を均一に混合する工程と、その混合粉末を不活性ガス気流下で900℃以上1400℃以下の温度で加熱処理を行うことで混合物を蒸発させる工程と、さらに800℃以上850℃以下の温度で反応させる工程とを含むことを特徴とする温度感知素子の製造方法。

【請求項8】 酸化インジウム粉末の炭素粉末に対する重量比が6:1から 15:1の間であることを特徴とする請求項7記載の温度感知素子の製造方法。

【請求項9】 炭素粉末が非晶質活性炭であることを特徴とする請求項7または8記載の温度感知素子の製造方法。

【請求項10】 不活性ガスが窒素ガスであることを特徴とする請求項7ないし9のいずれかに記載の温度感知素子の製造方法。

【請求項11】 縦型高周波誘導加熱炉を用いて加熱処理を行うことを特徴とする請求項7ないし10のいずれかに記載の温度感知素子の製造方法。

【請求項12】 1200℃以上1400℃以下の温度で1時間以上加熱処理を行うことを特徴とする請求項7ないし11のいずれかに記載の温度感知素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

この出願の発明は、温度感知素子とその製造方法ならびにナノ温度計に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、インジウムが内包されたカーボンナノチューブからなる温度感知素子とその製造方法およびその温度感知素子を用いたマイクロメートルサイズの環境において広い温度範囲の温度測定を可能とする新規なナノ温度計に関するものである。

[0002]

【従来の技術】

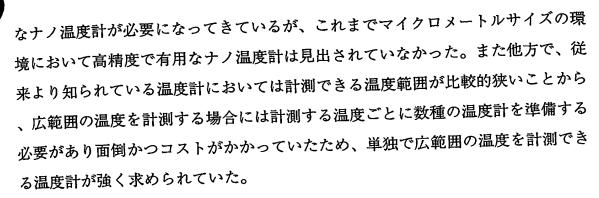
1991年にカーボンナノチューブ (CNT) が発見されて以来、多くの研究者が数多くの研究を行ってきた結果、これまで様々な分野においてカーボンナノチューブの利用法が見出されてきた。

[0003]

たとえば、カーボンナノチューブは、電界効果素子、走査プローブ顕微鏡用のプローブの先端、超伝導材料、高感度微量天秤、構造材料、ナノスケール操作用の微小鉗子、ガス検知器および水素エネルギー貯蔵装置などに用いることができる。また、カーボンナノチューブの中に充填物を内包した研究も行われてきている(非特許文献1および特許文献1)。

[0004]

一方、最近では、多くの研究者が、少なくともマイクロメートルサイズ領域の 研究分野に参入してきており、マイクロメートルサイズの環境の温度計測が可能



[0005]

このような状況の中、この出願の発明の発明者等はこれまでにガリウムが内包されたカーボンナノチューブを用いたナノ温度計を作製した(非特許文献 2)。このガリウムが内包されたカーボンナノチューブを用いたナノ温度計は、マイクロメートルサイズ環境において精度良く広範囲の温度を計測できるナノ温度計として期待できるが、この出願の発明者等はさらに精度良く広範囲の温度を計測できる新たなナノ温度計を見出すべく研究を重ねた。

[0006]

【非特許文献1】

P. Ajayan および S. Iijima, "Capillarity-induced Filling of Carbon Nanotubes" Nature, 361巻, pp. 333-334, 1993年

【非特許文献2】

Yihua Gao, Yoshio Bando "Carbon nanothermometer containing gallium" Nature, 415巻, pp. 599, 2002年2月7日

【特許文献1】

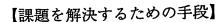
特開平06-227806号公報

[0007]

【発明が解決しようとする課題】

この出願の発明は、以上のとおりの事情に鑑みてなされたものであり、従来技術の問題点を解消し、マイクロメートルサイズの環境において広い温度範囲でかつ高精度な温度測定を可能とする新規なナノ温度計を提供することを課題としている。

[0008]



この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、まず第1には、連続した柱状のインジウムが内包されたカーボンナノチューブからなり、環境温度の変化に伴ってカーボンナノチューブ内の柱状のインジウムの軸方向の長さが変化することを特徴とする温度感知素子を提供する。第2には、この出願の発明は、第1の発明において、カーボンナノチューブの軸方向の長さが 1μ m以上 10μ m以下、直径が100m以上200m以下であることを特徴とする温度感知素子を提供する。

[0009]

第3には、第1または2の発明の温度感知素子を有し、かつ環境温度の変化に伴って変化する温度感知素子の柱状のインジウムの軸方向の長さを測定することによって環境温度を計測する温度計測部を有することを特徴とするナノ温度計を提供する。

[0010]

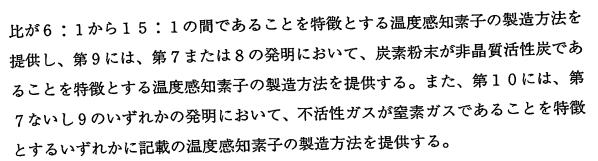
さらに、第4には、第3の発明において、170℃以上400℃以下の温度範囲の環境温度の計測を行うことを特徴とするナノ温度計を提供し、第5には、第3または4の発明において、計測される温度の誤差が±0.23℃以内であることを特徴とするナノ温度計をも提供する。また、第6には、第3ないし5のいずれかの発明において、温度計測部において透過型電子顕微鏡を用いてカーボンナノチューブ内の柱状のインジウムの軸方向の長さを測定することを特徴とするナノ温度計をも提供する。

[0011]

第7には、上記第1または2の温度感知素子の製造方法であって、酸化インジウム粉末と炭素粉末を均一に混合する工程と、その混合粉末を不活性ガス気流下で900℃以上1400℃以下の温度で加熱処理を行うことで混合物を蒸発させる工程と、さらに800℃以上850℃以下の温度で反応させる工程とを含むことを特徴とする温度感知素子の製造方法を提供する。

[0012]

第8には、第7の発明において、酸化インジウム粉末の炭素粉末に対する重量



[0013]

第11には、第7ないし10のいずれかの発明において、縦型高周波誘導加熱炉を用いて加熱処理を行うことを特徴とする温度感知素子の製造方法を提供し、第12には、第7ないし11のいずれかの発明において、1200℃以上1400℃以下の温度で1時間以上加熱処理を行うことを特徴とする温度感知素子の製造方法を提供する。

[0014]

【発明の実施の形態】

この出願の発明は上記のとおりの特徴をもつものであるが、以下にその実施の 形態について説明する。

[0015]

この出願の発明の温度感知素子は、連続した柱状のインジウムが内包されたカーボンナノチューブからなり、環境温度の変化に伴ってカーボンナノチューブ内の柱状のインジウムの軸方向の長さが変化することを特徴としている。

[0016]

この出願の発明の温度感知素子はカーボンナノチューブの微細な構造を利用しているため、マイクロメートルサイズの非常に小さな温度感知素子とすることができる。なおこの出願において、「温度感知素子」とは温度を直接感知し温度の変化に伴い状態(体積や抵抗など)が変化する素子を意味する。

[0017]

具体的には、たとえばカーボンナノチューブの軸方向長さが $1~\mu$ m以上 $1~0~\mu$ m以下、直径が 1~0~0~n m以上 2~0~0~n m以下の温度感知素子とすることができ、それを用いることでマイクロメートルサイズの環境での温度を高精度に測定することが可能なナノ温度計を実現できるのである。



なお、この出願の発明の温度感知素子においてはカーボンナノチューブの内部 の中空の円筒にインジウムが内包されているため、インジウムは連続した柱状体 としての形状を有している。

[0019]

また、この出願の発明のナノ温度計は、上記の温度感知素子を有し、かつその温度感知素子の環境温度の変化に伴って変化する柱状のインジウムの軸方向の長さを測定することによって環境温度の計測を行う温度計測部を有することを特徴としている。

[0020]

この出願の発明のナノ温度計の動作原理はカーボンナノチューブの内部に存在するインジウムの温度変化に伴う膨張特性に基づいており、周知である水銀温度計の柱状の水銀の膨張および収縮の変化と同様の変化がカーボンナノチューブ内の柱状のインジウムにおいても見られ、カーボンナノチューブ内の柱状のインジウムの軸方向の長さを測定することで温度を測定することができ、その場合、温度計測部において透過型電子顕微鏡を用いてカーボンナノチューブ内の柱状のインジウムの軸方向の長さを測定することができる。

[0021]

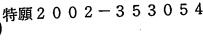
なお、この出願の発明においてカーボンナノチューブに内包される物質としてインジウムが選択される理由は、インジウムが比較的低い融点156.6℃を有する一方で沸点は2050℃と高く、その液相の温度範囲が広く高温においても蒸気圧が低いため、広い温度範囲の温度計に用いるのに適しているからである。

[0022]

すなわちこの出願の発明のナノ温度計は水銀の液相の温度範囲(-38.87 ~ 356.58 \mathbb{C})よりも広いインジウムの液相の温度範囲($156.6 \sim 20$ 50 \mathbb{C})を利用した広範な測定温度範囲を有するものなのである。

[0023]

またこの出願のナノ温度計において、柱状のインジウムの長さは170℃以上400℃以下の温度範囲で温度を上昇させると直線的に増加し、また温度を下降



させた場合にも直線的に減少する。したがって170~400℃の温度範囲にお いてはこの出願の発明のナノ温度計を用いることによって、環境温度をカーボン ンナノチューブに内包されているインジウムの長さから簡単かつ高精度に計測す ることが可能となり、より具体的には、計測される温度の誤差が±0.23℃以 内で環境温度を計測することが可能となる。

[0024]

したがって、この出願の発明のナノ温度計はマイクロメートルの環境における 広い温度範囲の温度測定を伴う研究において好適に利用することができるのであ る。

[0025]

またこの出願の発明の温度感知素子の製造方法は、酸化インジウム粉末と炭素 粉末を均一に混合する工程と、その混合粉末を不活性ガス気流下で900℃以上 1400℃以下の温度で加熱処理を行うことで混合物を蒸発させる工程と、80 0℃以上850℃以下の温度で反応させる工程とを含むことを特徴としている。

[0026]

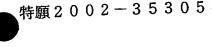
そして温度感知素子に用いられるカーボンナノチューブの原料としては炭素粉 末を使用することができ、この炭素粉末としては比較的純度の高い、たとえば純 度90%以上の炭素粉末を使用することができる。炭素粉末は活性炭であること が望ましく、非晶質の活性炭であることがより好ましい。また、カーボンナノチ ューブに内包される柱状のインジウムの原料としては酸化インジウムを好適に用 いることができ、不活性ガスとしては窒素ガスを好適に用いることができる。

[0027]

またこの出願の発明の方法においては酸化インジウムと炭素粉末の重量比を6 : 1から 15: 1の間で調節することで良好な温度感知素子を形成することがで き、さらに11.6:1の重量比とすることがより好ましい。

[0028]

酸化インジウム粉末および炭素粉末は均一に混合され、窒素ガスなどの不活性 ガス気流下、900℃以上1400℃以下の温度で加熱処理されることによって 酸化インジウムとカーボン粉末は蒸発させることができるのであるが、その際の



加熱処理は、汎用的な装置であって対象物を高温に加熱するのに適した縦型高周 波誘導加熱炉を用いて行うことができ、1200~1400℃温度で1時間以上 加熱処理を行うことでより良質な温度感知素子が形成される。蒸気は不活性ガス 気流によって運ばれ、800℃以上850℃以下の温度で反応し堆積する。

[0029]

たとえば、縦型高周波誘導加熱炉のサセプターの底部に不活性ガス気流導入間 および頂部に排出管が取り付けられている場合には、この出願の発明の温度感知 素子は頂部排出管の内側表面に堆積物として得られるのである。

[0030]

ここで、この出願の発明の温度感知素子の製造方法の原理を説明する。

[0031]

一般にある種の材料が内包されたカーボンナノチューブを製造するには2つの 方法が知られている。一つは既に存在しているカーボンナノチューブを利用して 毛管現象法、溶融媒体法、湿式化学的溶解法によってカーボンナノチューブに内 包物を内包させる方法であり、もう一つはカーボンナノチューブと内包物とを同 時に製造する方法であるが、この出願の発明におけるインジウムが内包されたカ ーボンナノチューブからなる温度感知素子の製造方法は上記の方法のうち二番目 の方法である。

[0032]

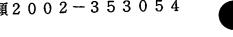
この出願の発明では、インジウムが内包されたカーボンナノチューブの製造に は二段階の化学反応が関わっている。まず約900℃よりも高い温度でグラファ イト製坩堝の中で酸化インジウム粉末と非晶質活性炭粉末とが次の式のように反 応し、In2OとCOの蒸気を生成することができる。

[0033]

I n₂O₃ (固体) + 2 C (固体) → I n₂O (蒸気) + 2 C O (蒸気)

1360℃で1モルのIn2〇の蒸気を生成するための体積ギブスエネルギー の変化は-256kJと計算され、非晶質活性炭粉末の高い表面ギブスエネルギ ーを考慮すると十分に上記の反応が起こると考えられる。

[0034]



次にIn2OおよびCOの蒸気がグラファイト製円筒の排出口の内側表面(約 800℃)に到達すると、蒸気・蒸気反応が以下のように起こり、インジウムと カーボンが生成する。

[0035]

I n₂O (蒸気) + 3 C O (蒸気) → 2 I n (固体) + C (固体) + 2 C O₂ (蒸気)

この反応では1モルのカーボンを生成するためには-42kJのギブスエネル ギーの減少を伴うことが計算される。

[0036]

このようにして、インジウムが内包されたカーボンナノチューブからなる温度 感知素子を二段階の化学反応により形成することができるのである。

[0037]

以下、添付した図面に沿って実施例を示し、この出願の発明の実施の形態につ いてさらに詳しく説明する。もちろん、この発明は以下の例に限定されるもので はなく、細部については様々な態様が可能であることは言うまでもない。

[0038]

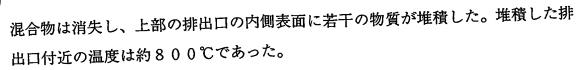
【実施例】

<実施例1>

まず、インジウムが内包されたカーボンナノチューブからなる温度感知素子を 、縦型高周波誘導加熱炉を用いて製造した。この縦型高周波誘導加熱炉は長さ5 0 cm、直径12 cm、厚さ0.25 cmの透明石英ガラス管で構成されている 。この石英ガラス管の中に高純度のグラファイト製の円筒が取り付けられており 、この円筒は長さ7cm、外径4.5cm、内径3.5cmである。またこの円 筒には底部にガス導入管、上部にガス排出管が設けてあり、さらにこの円筒の中 に直径2 cm、高さ2 cmのグラファイト製坩堝が配置されている。

[0039]

この坩堝の中に重量比で11.6:1の酸化インジウム粉末と非晶質活性炭粉 末の均一な混合物を入れ、加熱炉の中に高純度の窒素ガス気流を導入し、混合物 を1360℃で2時間加熱処理した。加熱処理後、グラファイト製坩堝内の原料



[0040]

堆積した物質を採取してX線エネルギー拡散スペクトロメータが装着された 300k V電界放射分析高解像度透過型電子顕微鏡により分析を行った。その結果を図1に示す。図1(a)は採取した堆積物の一次元ナノスケールワイヤ(1)の透過型電子顕微鏡像の写真であり、この一次元ナノスケールワイヤの長さは約 $10~\mu$ m、直径が 10~0~2~0~0 n m である。

[0041]

図1 (a) の左上隅の図1 (b) は図1 (a) の一次元ナノスケールワイヤ(1) の電子線の回折パターンの写真であり、外側の層がカーボンナノチューブ(2) でありその内側に内包されている物質がインジウム (3) であることを示している。図1 (c) は堆積物のX線エネルギー拡散スペクトルの測定結果を示したグラフであるが、同図よりインジウムと炭素からなる組成であることが分かった。なお、図1 (c) 中のCuのピークは透過型電子顕微鏡測定に使う試料につける銅グリッドに由来するピークである。

[0042]

次に図2(a)にインジウムが内包されたカーボンナノチューブにおいて、一方の端からもう一方の端まで完全な形態を保った透過型電子顕微鏡像の写真を示す。図2(a)の写真はインジウム(3)が内包されたカーボンナノチューブ(2)の20℃における像であるが、この試料を377℃に加熱したときのカーボンナノチューブ(2)の先端部の透過型電子顕微鏡像の写真が図2(b)であり、加熱後も同じ形状を保っており、この結果からこのカーボンナノチューブ(2)の先端は閉じていることが分かった。

[0043]

また図2(c)に、インジウム(3)を内包した、閉じた先端部も含めたカーボンナノチューブ(2)の透過型電子顕微鏡像の写真を示してあるが、図2(a)と同様、先端部と先端部から離れた部分の太さが同じである。一方、図2(d)、(e)には比較のためにガリウム(4)が内包されたカーボンナノチューブ



(2) の先端部を含めた一部およびカーボンナノチューブの先端部の写真を示したが、図2(a)、(c)と違ってカーボンナノチューブの先端部が球状になっており、先端部以外の部分よりも太くなっていることが分かる。

[0044]

次に堆積物を顕微鏡内においてゲータン加熱ホルダーおよびそれに付随の加熱システムを用いて加熱した。図3(a)から図3(d)の透過型電子顕微鏡像の写真はインジウムの融点よりも高い温度に上昇させた場合のインジウムの先端面の高さを示しており、それぞれの温度は図3(a)が $170 \, \mathbb{C}$ 、図3(b)が $270 \, \mathbb{C}$ 、図3(c)が $322 \, \mathbb{C}$ および図3(d)が $377 \, \mathbb{C}$ である。インジウムの先端面は図3(a)~(d)から明らかなように高温になるほど上昇する。

[0045]

図4にインジウムの先端面の高さと温度の関係を表したグラフを示したが、同図より明らかなようにインジウムの先端面の高さと温度の間において170 $\mathbb C$ 以上400 $\mathbb C$ 以下においてほぼ直線関係が成り立っているのが分かる。ここで、インジウムが液体である場合、その膨張係数は $0.1\times10^{-3}/\mathbb C$ であり、カーボンナノチューブの成分であるグラファイト状カーボンの線膨張係数は $20\sim40$ 0 $\mathbb C$ の範囲で 1×10^{-6} と非常に小さいため、温度を20 $\mathbb C$ から 400 $\mathbb C$ まで変化させてもカーボンナノチューブの膨張がインジウムの先端面の高さに及ぼす影響は無視できる。

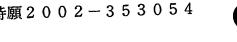
[0046]

したがってインジウムの先端面の高さと温度との関係は柱状インジウムの環境 温度の変化に伴う体積変化のみに依存する。

[0047]

図4の結果から柱状のインジウムが内包されたカーボンナノチューブはインジウムが液体状態の170 ℃から400 ℃の間の温度範囲で温度感知素子として使用することができ、この温度感知素子を有し、かつ環境温度の変化に伴って変化する温度感知素子の柱状のインジウムの長さを測定し環境温度を計測する温度計測部を有するナノ温度計とすることができるのである。

[0048]



また、この出願の発明のナノ温度計においては以下のことが言える。

[0049]

インジウムの先端面の変化量△Hは図4の直線の傾きから、

 $\Delta H = 0$. 857 (t-170)

で表される。ここで△Hは温度 t ℃におけるインジウム先端面の高さと170℃ におけるインジウム先端面の高さの差であり、ΔH(nm)が分かれば温度 t (℃)を測定することができる。そして温度計測部における透過型電子顕微鏡の解 像度を 0.2 nmとすることによってこの出願の発明のナノ温度計の温度測定の 精度を0.23℃とすることができる。

[0050]

このように本願発明のナノ温度計は、マイクロメートルサイズの環境における 温度測定に適用でき、マイクロメートルサイズの環境の温度測定を伴う様々な研 究分野において重要な役割を果たすことができるのである。

[0051]

【発明の効果】

以上詳しく説明したとおり、この出願の発明によって、マイクロメートルサイ ズ以下の環境において広い温度範囲の温度測定に使用できる新しいナノ温度計が 提供される。

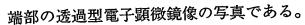
【図面の簡単な説明】

【図1】

- (a) はインジウムが内包されたカーボンナノチューブの透過型電子顕微鏡像 の写真である。
- (b) はインジウムが内包されたカーボンナノチューブのX線回折パターンの 写真である。
 - (c) はX線エネルギー拡散スペクトルのパターンを示す図である。

【図2】

- (a) は20℃におけるインジウムが内包されたカーボンナノチューブの透過 型電子顕微鏡像の写真である。
 - (b) は377℃におけるインジウムが内包されたカーボンナノチューブの先



- (c) はインジウムが内包されたカーボンナノチューブの閉じた先端部を含む 透過型電子顕微鏡像の写真である。
- (d) および (e) はガリウムが内包された先端部が球状のカーボンナノチューブの透過型電子顕微鏡像の写真である。

[図3]

 $(a)\sim (d)$ はそれぞれ、170 \mathbb{C} 、270 \mathbb{C} 、322 \mathbb{C} および377 \mathbb{C} での柱状インジウムの高さを示す透過型電子顕微鏡像の写真である。

[図4]

インジウム先端面の高さと温度との関係を示すグラフである。

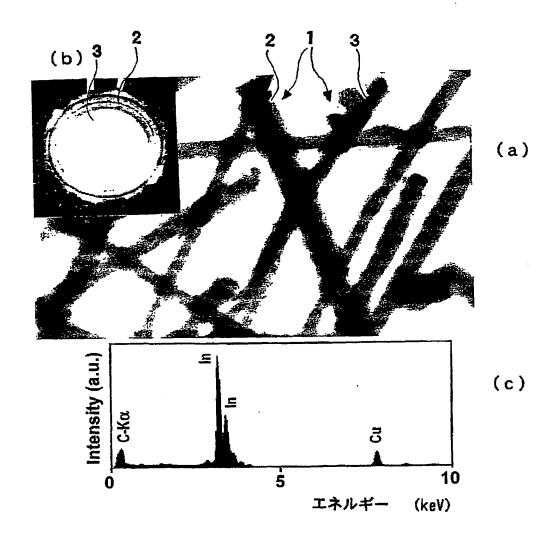
【符号の説明】

- 1 一次元ナノスケールワイヤ
- 2 カーボンナノチューブ
- 3 インジウム
- 4 ガリウム

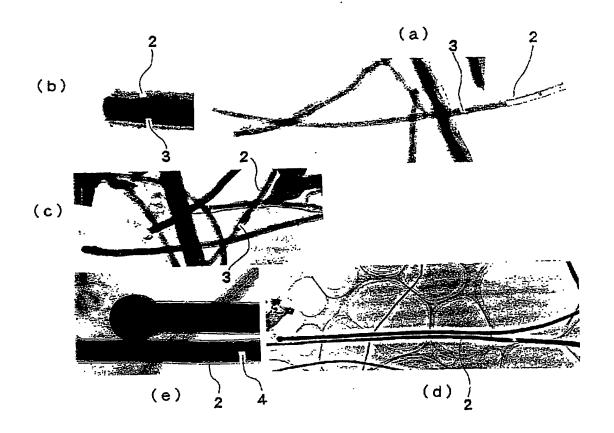


図面

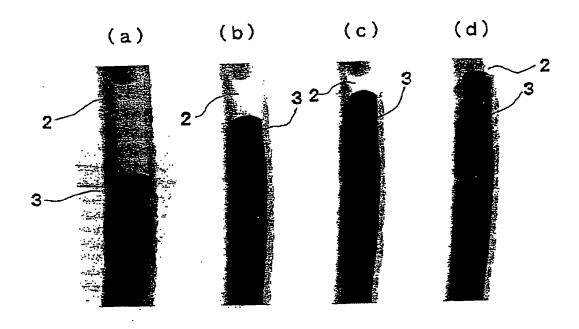
【図1】



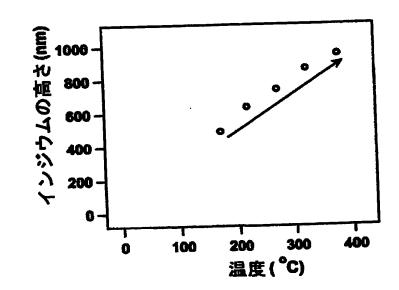








【図4】





要約書

【要約】

【課題】 マイクロメートルサイズ以下の環境において広い温度範囲の温度測 定に使用できる新しいナノ温度計を提供する。

【解決手段】 温度感知素子として連続した柱状のインジウムが内包されたカーボンナノチューブを有し、かつ環境温度の変化に伴って変化する温度感知素子中の柱状のインジウムの軸方向の長さを測定することによって環境温度を計測する温度計測部を有するナノ温度計とする。

【選択図】

図 3

特願2002-353054

出願人履歴情報

識別番号

[301023238]

1. 変更年月日 [変更理由]

2001年 4月 2日 新規登録

住所氏名

茨城県つくば市千現一丁目2番1号

独立行政法人物質・材料研究機構